# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-343572 (P2002-343572A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002.11.29)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
H05B 33/14		H05B 33/1	4 B 3K007
C09K 11/06	6 4 5	C09K 11/0	6 645
	660		660
	690		690
H05B 33/22		H05B 33/2	2 D
		審査請求未	・請求 請求項の数11 OL (全 30 頁)
(21)出願番号	特願2002-46195( P2002-46195)	(71)出願人 00	00001007
		+	ヤノン株式会社
(22)出顧日	平成14年2月22日(2002.2.22)	東	京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(72)発明者 坪	山 明
(31)優先権主張番号	特願2001-72664(P2001-72664)	東	京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
(32)優先日	平成13年3月14日(2001.3.14)	)	ン株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者 滝	位 隆雄
		東	京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
		· /	ン株式会社内
		(74)代理人 10	00069017
		弁	P理士 渡辺 徳廣
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 ポルフィリン誘導体化合物を用いた発光素子および表示装置

# (57)【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電 劣化の小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 基体上に設けられた一対の電極間に、少 なくとも一種の有機化合物を含む層の一層または二層以 上からなる発光部を備える有機発光素子であって、前記 発光部の少なくとも一層が下記一般式(1)または (2)で示されるポルフィリン誘導体化合物を含む発光

素子。[式中、RまたはR'は炭素原子数5~20のア ルキル基を示す。Mは、Cr, Ni, Cu, Co, R u, Rh, Pd, Ir, PtまたはAuである。]

【化1】

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けられた一対の電極間に、少なくとも一種の有機化合物を含む層の一層または二層以上からなる発光部を備える有機発光素子であって、前記\*

1

\* 発光部の少なくとも一層が下記一般式(1)または(2)で示されるポルフィリン誘導体化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【化1】

【請求項2】 前記一般式(1)で示される化合物のMがPd, Cu, PtまたはAuであり、該Mがハロゲン原子、酸素原子、-OHまたは=COと結合していてもよい請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記電極に電圧を印加することによっ 化合物 て、前記一般式(1)または(2)で示される化合物が※50 素子。

※発光することを特徴とする請求項1に記載の発光素子。 【請求項4】 前記発光が燐光であることを特徴とする 請求項1に記載の発光素子。

【請求項5】 前記電極に電圧を印加することによって、前記一般式(1)または(2)で示される化合物が 電荷注入層として作用することを特徴とする請求項1に 記載の発光素子。

【請求項6】 前記一般式(1)または(2)で示される化合物が温度に応じて液晶状態を有することを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項7】 前記液晶状態がディスコティック液晶状態であることを特徴とする請求項6に記載の発光素子。

【請求項8】 前記一般式(1)に記載の化合物であって、前記MがPtであり、下記一般式(3)で示される化合物を用いることを特徴とする請求項1に記載の発光素子

【化2】

$$\begin{array}{c} R \\ R \\ N \end{array} \begin{array}{c} R \\ R \\ R \end{array} \begin{array}{c} R \\ R \end{array}$$

(式中、Rは前記と同じものを示す)

【請求項9】 前記一般式(1)に記載の化合物であって、前記MがCuであり、下記一般式(4)で示される\*

\*化合物を用いることを特徴とする請求項1に記載の発光 素子。

【化3】

$$\begin{array}{c|c}
R & R \\
R & R
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & R \\
R & R
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & R \\
R & R
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R & R \\
R & R
\end{array}$$

(式中、Rは前記と同じものを示す)

【請求項10】前記一般式(1)に記載の化合物であって、前記MがPdであり、下記一般式(5)で示される※

※化合物を用いることを特徴とする請求項1に記載の発光 素子。

【化4】

(式中、Rは前記と同じものを示す)

【請求項11】 請求項1に記載の発光素子と、前記発 光素子に所望の画像を形成する駆動装置を具備した表示 装置。 ★【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ポルフィリン誘導★50 体化合物を用いた発光素子および表示装置に関し、特に

ポルフィリン金属配位化合物またはポルフィリン化合物 で液晶性を示し、あるいは燐光または蛍光発光性を示す ポルフィリン誘導体化合物を構成材料とした発光素子お よび表示装置に関するものである。またその液晶性を利 用した電荷注入性の高い材料に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】これまでのポルフィリン誘導体化合物の 研究に関して、ポルフィリン誘導体化合物の側鎖を長く することによって、分子間相互作用を制御することが可 能になることが知られている。例えば側鎖を長くするこ 10 とによってポルフィリン誘導体化合物がディスコチック 液晶相を示すことも知られている。しかしポルフィリン 化合物自体のディスコティック液晶性に関しては、研究 が始められて間もないこともあり、まだ液晶性を示す化 合物は必ずしも多くはない。

【0003】ポルフィリン骨格を用いたディスコチック 液晶化合物の例としては、Brian A. Gregg らの論文 "Journal of American Chemical Society" 1989, 11 1,3024-3029があり、中心金属に水素 (H)、亜鉛(Zn)、銅(Cu)、パラジウム(P d)、カドミウム(Cd)を用いた化合物の構造及びデ ィスコチック液晶相を示す温度範囲が開示されている。 【0004】中心金属に亜鉛を用いた化合物の場合、デ ィスコチック液晶相に相転移する温度が最低でも61℃ の例があるが、他はいずれも84℃以上であり、室温付 近でディスコチック液晶相を示すものは未だ知られてい ない。

【0005】またディスコチック液晶が持つ構造の規則 性を利用して、有機EL素子の電荷移動層として高い移 30 動度を実現した例も開示されている(特開平11-97 176など)。上記例では固体電解質で試みられている のと同様に、ディスコチック液晶を特定方向に配向させ た構造を作り、ホッピング伝導による電荷輸送能を向上 させることが開示されている。この本文中でポルフィリ ン骨格が電荷輸送材料用の化合物のコア構造の1つとし て記載されている。つまりディスコチック液晶を用い て、良好な電荷輸送層を形成できることが述べられてい るが、電荷移動度を大きくした電荷移動層としての利用 に留まっている。

【0006】さらにポルフィリン化合物を用いた有機E L素子に関しては、下記文献1及び2に、白金ーポルフ ィリン錯体(PtOEP)を発光材料に用いた素子が開 示されており、ポルフィリン系材料の発光材料としての 有効性を示している。特に一重項励起子を経由した蛍光 発光を利用するのでなく、三重項励起子を経由した燐光

発光を利用する素子の検討がなされており、発光効率 を向上させるのに有効であると期待されている。

【0007】文献1. "Improved energ y transfer in electrophos phorescent device" (D. F. O' Briens, "Applied Physics L etters" Vol. 74, No3, p422 (19 99))

文献2. "Very high-efficiency green organic light-emit ting devices basd onelect rophosphorescence" (M. A. Ba ldoら、"Applied Physics Let ters" Vol. 75, Nol. p4 (1999)) 【0008】ここで一般的な有機EL素子の構成を図3 に示す。ここでは透明基板15上の透明電極14と金属 電極11の間に複数の有機膜層が存在する。図3(a) では、有機層が発光層12とホール輸送層13からな る。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOな 20 どが用いられ、透明電極からホール輸送層への良好なホ ール注入特性を持たせている。金属電極11としては、 アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合 金などの仕事関数の小さな金属材料を用い、有機層への 良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~ 200 n m の 膜厚が用いられる。

【0009】発光層には、電子輸送性と発光特性を有す るアルミキノリノール錯体など(代表例は、下記に示す Alq3)が用いられる。

[0010]

【化5】

Alq 3

【0011】また、ホール輸送層には、例えばビフェニ ルジアミン誘導体(代表例は、下記に示すα-NPD) など電子供与性を有する材料が用いられる。

[0012]

【化6】

40

 $\alpha - \text{NPD}$ 

【0013】 さらに、図3(b)では、図3(a)の金 属電極と発光層の間に、電子輸送層16が設けられてい る。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的な 10 phenyl-4,4'-diamine キャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光 を行うことができる。電子輸送層としては、例えば、オ キサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0014】上記文献1及び2では、図4に示す有機層 が4層構成からなるものが主に用いられている。それ は、陽極側からホール輸送層25、発光層24、励起子 拡散防止層23、電子輸送層22からなる。用いられて いる材料は、下記に示すキャリア輸送材料と燐光発光性 材料である。

【0015】A1q3:アルミーキノリノール錯体 \* 20

 $*\alpha$ -NPD:N4,N4'-Di-naphthale n-1-yl-N4, N4'-diphenyl-bi

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole

-bipheny1 BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diph

enyl-1, 10-phenanthrolinePtOEP:白金-オクタエチルポルフィリン錯体(下 記[化8]に示す)

Ir (ppy) 3 : イリジウムーフェニルピリミジン錯 体

[0016]

【化7】

Ir (ppy) 3

$$A - NPD$$

$$\bigcap_{N \to -N} N \longrightarrow \bigcap_{CBP} N$$

【0017】 【化8】

# **PtOEP**

【0018】上記の文献1,2とも高効率が得られた素子構成は、ホール輸送層に $\alpha-{\rm NPD}$ 、電子輸送層にAlq3、励起子拡散防止層にBCP、発光層にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で燐光発光性材料で20あるPtOEPまたはIr( ${\rm Ppy}$ )3を混入して構成したものである。

【0019】しかし上記文献にて開示されているPtO EPは側鎖の炭素数が2であり、これ自身液晶性はな く、発光材料としてのみ用いられているだけである。ま たホスト材料に対する濃度も6%であり、素子の効率ア ップのために、さらに高濃度で用いることが期待されて いる。

【0020】以上のように、燐光発光性を有する化合物 を用いて高発光効率の有機EL素子が提供できることが 30 示されているが、発光輝度を含めて未だ満足できるもの

でなない。一般に、燐光は、77K程度の低温で観測されることが多く、室温では観測されないが、ここで述べる燐光発光性化合物とは、実用上必要とされる室温付近(0℃以上)の温度範囲で、燐光発光が確認される化合物を言う。

#### [0021]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、この様な従来技術に鑑みてなされたものであり、ポルフィリン誘導体化合物を用いた有機EL素子を提供することを課題とする。また、特に有機EL素子に用いる発光材料として、また電荷注入材料として、安定性の高いポルフィリン誘導体化合物を提供することを課題とする。

【0022】さらに、本発明は、発光性で特に燐光発光性と液晶性を併せ持つ多機能なポルフィリン誘導体化合物を用いた有機EL素子を提供することを課題とする。さらに、本発明は、上記の多機能なポルフィリン誘導体化合物を含む層を有する高輝度で安定な発光素子および表示装置を提供することを課題とする。

#### [0023]

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に設けられた一対の電極間に、少なくとも一種の有機化合物を含む層の一層または二層以上からなる発光部を備える有機発光素子であって、前記発光部の少なくとも一層が下記一般式(1)または(2)で示されるボルフィリン誘導体化合物を含むことを特徴とする発光素子である。

【0024】特に、ポルフィリン誘導体化合物は、側鎖のアルキル基の炭素数が5から20の比較的長い側鎖を持つ材料に限定されていることを特徴とする。

[0025]

【化9】

$$\begin{array}{c}
R \\
R \\
R
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R \\
R
\end{array}$$

【 O O 2 7 】特に本発明は、前記一般式(1)で示される化合物のMがPd, Cu, PtまたはAuであり、該Mがハロゲン原子、酸素原子、-OHまたは=COと結合していてもよいポルフィリン誘導体化合物を用いた発光素子である。

【0028】また、本発明は、上記の一般式(1)または(2)で示されるボルフィリン誘導体化合物を含む層を有することを特徴とする発光素子である。また、前記\*

\*一般式(1)または(2)で示されるポルフィリン誘導体化合物を含む層が、対向する2つの電極に狭持され、 該電極間に電圧を印加することにより発光するのが好ま しい。

【0029】また、前記一般式(1)または(2)で示されるポルフィリン誘導体化合物を含む層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより電荷注入層として作用する素子が好ましい。また、本発明は、上記の発光素子を用いた表示装置であ40 る。

# [0030]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 本発明のポルフィリン誘導体化合物を用いた発光素子 は、下記一般式(1)または(2)で示される化合物を 用いることを特徴とする。

[0031]

【化10】

【0032】一般式(1)または(2)中、Rまたは R'は水素原子がハロゲン原子に置換されてもよい直鎖 状あるいは分岐状のアルキル基を示す。但し、該アルキ ル基中に含まれる炭素原子数は5~20、好ましくは5 ~15であり、その中の1つもしくは隣接しない2つ以 上のメチレン基は一〇一、一S一、一〇〇一、一〇〇一 O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置 き換えられていてもよい。

【0033】中心金属Mは、Cr, Ni, Cu, Co, 属原子Mがハロゲン原子、酸素原子、-OHまたは=C Oと結合していてもよい。

【0034】前記一般式(1)で示される化合物の中心 金属MがPd, Cu, PtまたはAuであり、該金属原 子Mがハロゲン原子、酸素原子、-OHまたは=COと 結合していてもよいのが好ましい。

【0035】前記一般式(1)または(2)で示される 化合物が発光性であるのが好ましい。前記一般式(1)\* \*または(2)で示される化合物が燐光発光性であるのが 好ましい。前記一般式(1)または(2)で示される化 合物が電荷注入性が高いことを利用し、電荷注入層とし て用いるのが好ましい。

【0036】前記一般式(1)または(2)で示される 化合物が温度に応じて液晶状態を有するのが好ましい。 前記一般式(1)または(2)で示される化合物がディ スコティック液晶状態であるのが好ましい。

【0037】以下、本発明に用いられるポルフィリン誘 Ru, Rh, Pd, Ir, PtまたはAuであり、該金 40 導体化合物の具体的な構造式を表1~表14に示す。但 し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、こ れに限定されるものではない。

> 【0038】表に使用している記号は、以下に示したR またはR'の部分構造を表している。また、表1~表1 3は一般式(1)で示される化合物、表14は一般式 (2)で示される化合物の具体例を示す。

[0039]

【化11】

 $- \, \mathsf{COC}_n \mathsf{H}_{2n+1}$ 

E:

# 17 RまたはR': 部分化学構造の略称

$$F: \quad -CH_2CH = CHC_nH_{2n+1} \qquad \quad L: \quad -O-C_mH_{2m}-C_nF_{2n+1}$$

$$N: \quad -S - C_m H_{2m} - C_n F_{2n+1}$$

$$O: -C_2H_4 - O - C_nH_{2n+1}$$
 \* \*【表1】

[0040]

表 1

化合物 金属		<b>△□ 11</b>	R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
1	Pt	なし	Α	5	
2	Pt	なし	A	10	
3	Pt	なし	A	15	
4	Pt	なし	A	20	
5	Pt	なし	В	5	
6	Pt	なし	В	10	
7	Pt	なし	В	15	
8	Pt	なし	В	20	
9	Pt	なし	С	8	
10	Pt	なし	С	10	
11	Pt	なし	D	7	
12	Pt	なし	D	11	
13	Pt	なし	E	7	
14	Pt	なし	E	19	
15	Pt	なし	F	7	
16	Pt	なし	F	15	
17	Pt	なし	G	7	

[0041]

\*30\*【表2】

表 2

化合物	金属		R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
18	Pt	なし	G	11	
19	Pt	なし	Н	5	1
20	Pt	なし	Н	10	3
21	Pt	なし	Н	13	5
22	Pt	なし	I	7	3
23	Pt	なし	I	11	5
24	Pt	なし	J	7	3
25	Pt	なし	J	11	5
26	Pt	なし	К	7	5
27	Pt	なし	K	14	5
28	Pt	なし	L	3	1
29	Pt	なし	L	5	3
30	Pt	なし	L	10	5
31	Pt	なし	М	5	3
32	Pt	なし	М	10	3
33	Pt	なし	М	15	3
34	Pt	なし	N	5	3

[0042]

\*30\*【表3】

表 3

化合物	金属	<b>△□ 11. △₩</b> △₩	R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
35	Pt	なし	N	10	3
36	Pt	なし	N	15	3
37	Pd	なし	A	5	
38	Pd	なし	Α	10	
39	Pd	なし	Α	15	
40	Pd	なし	A	20	
41	Pd	なし	В	5	
42	Pd	なし	В	10	
43	Pd	なし	В	15	
44	Pd	なし	В	20	
45	Pd	なし	С	8	
46	Pd	なし	C	10	
47	Pd	なし	D	7	
48	Pd	なし	D	11	
49	Pd	なし	Е	7	
50	Pd	なし	Е	19	
51	Pd	なし	F	7	

[0043]

\*30\*【表4】

表 4

化合物	金属	<b>△□ 11. △₩</b> △₩	R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
52	Pd	なし	F	15	
53	Pd	なし	G	7	
54	Pd	なし	G	11	
55	Pd	なし	Н	5	1
56	Pd	なし	Н	10	3
57	Pd	なし	Н	13	5
58	Pd	なし	I	7	3
59	Pd	なし	I	11	5
60	Pd	なし	J	7	3
61	Pd	なし	J	11	5
62	Pd	なし	K	7	5
63	Pd	なし	К	14	5
64	Pd	なし	L	3	1
65	Pd	なし	L	5	3
66	Pd	なし	L	10	5
67	Pd	なし	М	5	3
68	Pd	なし	М	10	3

[0044]

\*30\*【表5】

表 5

化合物	金属		R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
69	Pd	なし	М	15	3
70	Pd	なし	N	5	3
71	Pd	なし	N	10	3
72	Pd	なし	N	15	3
73	Cu	なし	Α	5	
74	Cu	なし	A	10	
75	Cu	なし	A	15	
76	Cu	なし	Α	20	
77	Cu	なし	В	5	
78	Cu	なし	В	10	
79	Cu	なし	В	15	
80	Cu	なし	В	20	
81	Cu	なし	С	8	
82	Cu	なし	С	10	
83	Cu	なし	D	7	
84	Cu	なし	D	11	
85	Си	なし	Е	7	

[0045]

\*30\*【表6】

表 6

化合物	金属 金属 Mへの結合基	R			
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
86	Çu	なし	Е	19	
87	Cu	なし	F	7	
88	Cu	なし	F	15	
89	Çu	なし	G	7	
90	Cu	なし	G	11	
91	Cu	なし	Н	5	1
92	Cu	なし	Н	10	3
93	Cu	なし	Н	13	5
94	Cu	なし	I	7	3
95	Cu	なし	I	11	5
96	Cu	なし	J	7	3
97	Cu	なし	J	11	5
98	Cu	なし	К	7	5
99	Cu	なし	К	14	5
100	Cu	なし	L	3	1
101	Cu	なし	L	5	3
102	Cu	なし	L	10	5

[0046]

\*30\*【表7】

表 7

化合物	金属		R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
103	Çu	なし	М	5	3
104	Cu	なし	М	10	3
105	Cu	なし	M	15	3
106	Çu	なし	N	5	3
107	Cu	なし	N	10	3
108	Cu	なし	N	15	3
109	Co	なし	A	10	
110	Co	なし	A	15	
111	Со	なし	В	10	
112	Со	なし	В	15	
113	Со	なし	С	10	
114	Co	なし	D	11	
115	Co	なし	E	7	
116	Со	なし	F	7	
117	Со	なし	G	11	
118	Co	なし	Н	10	3
119	Со	なし	I	11	3

[0047]

\*30\*【表8】

表 8

rian are R					
化合物	金属	金属 M への結合基		1	
No.	M	- 12 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14	側鎖番号	n	m
120	Ço	なし	J	11	3
121	Co	なし	K	14	3
122	Co	なし	L	5	3
123	Ço	なし	L	10	3
124	Со	なし	М	10	3
125	Co	なし	N	10	3
126	Ru	со	A	10	
127	Ru	со	Α	15	
128	Ru	со	В	10	
129	Ru	со	В	15	
130	Ru	со	С	10	
131	Ru	co	D	11	
132	Ru	со	E	7	
133	Ru	со	F	7	
134	Ru	со	G	11	
135	Ru	со	Н	10	3
136	Ru	со	I	11	3

[0048]

\*30\*【表9】

表 9

化合物 金属		人屋は、本体人士	R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
137	Ru	co	J	11	3
138	Ru	со	K	14	3
139	Ru	СО	L	15	3
140	Ru	co	L	10	3
141	Ru	со	M	10	3
142	Ru	СО	N	10	3
143	Ir	C1	A	10	
144	Ir	Cl	A	15	
145	Ir	C1	В	10	
146	Ir	C1	В	15	
147	Ir	Cl	С	10	
148	Ir	C1	D	11	
149	Ir	Cl	Е	7	
150	Ir	Cl	F	7	
151	Ir	Cl	G	11	
152	Ir	C1	Н	10	3
153	Ir	C1	I	11	3

[0049]

\*30\*【表10】

表 10

化合物	金属	金属 金属Mへの結合基	R		
No.	M	金属MNの結合基	側鎖番号	n	m
154	Ir	Cl	J	11	3
155	Ir	Cl	K	14	3
156	Ir	Cl	L	5	3
157	Ir	Cı	L	10	3
158	Ir	Cl	M	10	3
159	Ir	C1	N	10	3
160	Au	C1	A	10	
161	Au	Cl	Α	15	
162	Au	C1	В	10	
163	Au	C1	В	15	
164	Au	Cl	С	10	
165	Au	C1	D	11	
166	Au	Cl	E	7	
167	Au	Cl	F	7	
168	Au	Cl	G	11	
169	Au	C1	Н	10	3
170	Au	C1	I	11	3

[0050]

\*30\*【表11】

表 11

化合物	金属	<b>全屋</b> がって仕入事	R		
No.	M	金属 M への結合基	側鎖番号	n	m
171	Au	Cl	J	11	3
172	Au	Cl	K	14	3
173	Au	Cl	L	5	3
174	Au	Cı	L	10	3
175	Au	C1	M	10	3
176	Au	Cl	N	10	3
177	Rh	C1	A	10	
178	Rh	Cl	A	15	
179	Rh	Cl	В	10	
180	Rh	C1	В	15	
181	Rh	Cl	C	10	
182	Rh	C1	D	11	
183	Rh	C1	E	7	
184	Rh	Cl	F	7	
185	Rh	Cl	G	11	
186	Rh	C1	Н	10	3
187	Rh	Cl	I	11	3

[0051]

\*30\*【表12】 表 12

化合物	金属	金属 M への結合基	R		
No.	M	金属M、八の桁合基	側鎖番号	n	m
188	Rh	Cl	J	11	3
189	Rh	Cl	K	14	3
190	Rh	Cl	L	5	3
191	Rh	Cl	L	10	3
192	Rh	C1	М	10	3
193	Rh	Cl	N	10	3

【0052】 【表13】

41 表 13

化合物	金属 M	<b>人屋 14 この仕入甘</b>	R	
No.		金属 M への結合基	側鎖番号	n
194	Pt	なし	O	6
195	Pt	なし	0	8
196	Pt	なし	0	10
197	Cu	なし	O	6
198	Cu	なし	0	8
199	Cu	なし	0	10
200	Pd	なし	0	6
201	Pd	なし	0	8
202	Pd	なし	О	10

【0053】 【表14】

表 14

A. A. Market	一般式 (2) の R'			
化合物 No.	側鎖番号	n	m	
203	В	10		
204	В	5		
205	L	3	7	

【0054】発光層が、キャリア輸送性のホスト材料と 重量%より多くなると濃度消光に 燐光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子からの 30 る場合があるので好ましくない。 燐光発光にいたる主な過程はいくつかの過程からなる 【0062】本発明の発光素子に が、それぞれの過程における所望のエネルギー移動や発 対の電極間に設けられた一層また 光は、さまざまな失活過程と競争でおこる。 機化合物を含む層を示し、前記発

【0055】EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホストーホスト間、あるいはホストーゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による電荷の注入を高めることも素子の発光輝度を高めることに非常に有効であり、このための工夫も必要である。

【0056】燐光性発光素子に用いられる発光材料の最低励起状態は、3重項状態の $MLCT*(Metal-to-Ligand charge transfer)励起状態か<math>\pi-\pi*$ 励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときに燐光発光が生じる。一般に蛍光発光と比べて、燐光発光では上記励起状態に滞在する時間が長く、励起状態にある分子が周辺の分子とエネルギー交換を行い、エネルギーを失うことも起こりやすい。特に発光層において発光材料の混合濃度を高めてゆくと、素子の発光強度が低下する現象もあ

42 る。この現象は濃度消光として知られており、上記励起 状態にある分子から周辺にある分子にエネルギーを与

え、自らは発光しなくなるものと考えられている。 【0057】本発明に用いるポルフィリン誘導体化合物 群は、高い強度の発光、すなわち蛍光または重金属を含む化合物では燐光の発光が可能である。特に、従来化合物との差は、一般式(1)又は(2)のRまたはR'で表されるアルキル基の側鎖が長い(RまたはR'中の炭素原子数が5以上20以下)ので、隣接する発光分子同10 士の分子間距離が長くなり相互作用が抑制されると考え

士の分子間距離が長くなり相互作用が抑制されると考えられる。よって上記濃度消光が抑制されるため、ホストに対して高濃度で混合可能となり、素子の発光強度を高めることが可能となる。

【0058】また側鎖が長くなるために、溶剤に対する溶解性がよくなり、スピンナー塗布等の作成工程で作りやすくなる。さらには共蒸着した場合、蒸着膜の組成の均一性が向上する効果もある。

【0059】燐光発光素子の発光材料として用いる場合には、他のホスト材料に分散しても良いし、ホスト材料20 なしに本発明のボルフィリン誘導体化合物を100%で積層して用いることもできる。

【0060】また、後述するようにポルフィリン誘導体 化合物を発光素子の電荷注入層として用いることも可能 である。この場合、電極界面付近に薄く存在すればよ く、薄いことでさらに導電性が増す効果もある。

【0061】本発明のポルフィリン誘導体化合物を他の 材料に配合して用いる場合、配合量は50重量%以下、 好ましくは0.1~20重量%の範囲が望ましい。50 重量%より多くなると濃度消光により発光強度が低くな る場合があるので好ましくない。

【0062】本発明の発光素子において、発光部とは一対の電極間に設けられた一層または二層以上からなる有機化合物を含む層を示し、前記発光部の少なくとも一層が一般式(1)または(2)で示されるポルフィリン誘導体化合物を含むことを特徴とする。

【0063】以上述べたように、本発明で用いるポルフィリン誘導体化合物は、側鎖が長く発達しているため、ポルフィリン同士の分子間相互作用を受けにくく、濃度消光しにくいため高輝度・高効率の発光素子が得られる。

【0064】また、本発明のポルフィリン誘導体化合物 は液晶相を示しうる。この場合、液晶の配列により高移 動度キャリア輸送が可能なため、キャリア輸送層にも適している。さらに、従来の材料に比べてキャリア注入 性、とくに、ホール注入性を改善できることを見出した。

【0065】ここで、一般的な有機EL素子構成、例えば、ITO電極/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/ 陰電極の素子において、ITO電極とホール輸送材料の 50 間に1~10nmの厚さで、上記ポルフィリン誘導体化

合物を製膜した素子を作成する。これに電圧を印加した 時の電流値は、ポルフィリン誘導体化合物がない場合に 比べて、2倍以上電流値が上昇する。

【0066】さらに、このポルフィリン誘導体化合物が 液晶相を持つ場合、液晶相の温度で用いるとさらに電流 値が10倍~20倍程度の改善効果がある。これは、ポ ルフィリン誘導体化合物層が非常に薄い(1~10 n m)ところで、効果のある現象なので、ポルフィリン誘 導体化合物層内の電荷移動度の改善ではなく、ITO電 極からの有機層へのホール注入性が改善されたと理解で 10 きる。

【 O O 6 7】この改善の原因は、長い側鎖アルキル基のあるポルフィリン化合物はディスコチック液晶性を持っており、電極のI T O 界面に該ポルフィリン環が平行あるいは略平行に配向することができる。このため、π電子が豊富なポルフィリン環がI T O 面に広い面積で近接し、I T O 電極からホールが潤沢に注入されると考えられる。長いカーボン側鎖があるだけでなく、更に、液晶性を有する場合、構造に柔軟性・融通性があるため、I T O への密着がより顕著になり、更に注入性が増加すると考えられる。

【0068】また、この液晶相温度での改善効果は、液晶温度以下にしても保たれるので、液晶の配列構造が液晶相温度以下でも保持されるものと考えられる。従って、高発光・高キャリア輸送を兼ね備えた本発明のポルフィリン誘導体化合物は、発光素子のいろいろな場所の構成材料に最適の材料といえる。

【0069】本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応\*

\*用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、 液晶表示装置のバックライトなどが挙げられる。表示装 置としては、省エネルギーや高視認性・軽量なフラット パネルディスプレイが可能となる。

44

【0070】具体的な表示素子への応用では、薄膜トランジスタ(TFTと略す)を用いたアクティブマトリクス駆動を用いる方式が挙げられる。以下、図2を参照して、本発明の発光素子において、アクティブマトリクス基板を用いた例について簡単に説明する。

10 【0071】図2は、本発明の発光素子に駆動手段を備えた形の構成を模式的に示した図である。パネルには、走査信号ドライバー、情報信号ドライバー、電流供給源が配置され、それぞれゲート走査線、情報線、電流供給線に接続される。ゲート走査線と情報線の交点には画素回路が配置される。走査信号ドライバーは、ゲート走査線G1、G2、G3、・・・Gnを順次選択し、これに同期して情報信号ドライバーから画像信号が印加され、所望の画像を表示することができる。各画素電極上では、発光材料が1水平走査期間中発光を続けることができるので、単純マトリックス駆動方式に比べて明るい素子を得ることができる。

[0072]

【実施例】以下、実施例を示し本発明を説明する。

【0073】実施例1および2

以下に、例示化合物No. 6 およびNo. 2 0 3 の合成 例を示す。

[0074]

【化12】

 $C_2H_5OOCCH_2NCH_2COOC_2H_5$   $C_2H_5OOCCH_2NHCH_2COOC_2H_5$   $C_2H_5OOCCH_2NHCH_2COOC_2H_5$ 

【0075】5Lの3つロフラスコにイミノジ酢酸ジエチルエステル523.2g(2.765mole),炭酸水素ナトリウム465.4g(5.540mole), DMF1.4Lを入れ、40℃付近に保って攪拌しながら臭化ベンジル473.5g(2.768mol 40e)をゆっくり滴下した。その後、40℃付近で16時間攪拌した。反応終了後、反応物に水1.5Lを加えて※

※トルエン(500 $m1 \times 4$ 回)で抽出した。有機層を水洗し、芒硝乾燥後溶媒を減圧乾固し、N-ベンジルイミノジ酢酸ジエチルエステル780g(収率98.8%)を得た。

40 [0076]

【化13】

$$\begin{array}{c} 45 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \\ \text{CH}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \\ \text{CH}_2 \\ \end{array}$$

【0077】20Lの3つ口フラスコにエタノール2.7Lを入れ、室温で撹拌しながら金属ナトリウム139.2g(6.05mole)を小さく切って少しずつ加えた。添加終了後、金属ナトリウムが完全に溶解するまで還流撹拌した。室温まで冷却し、Nーベンジルイミノジ酢酸ジエチルエステル770.7g(2.760mole)とシュウ酸ジエチル405.8g(2.775mole)を加えて8時間還流撹拌した。反応終了後反\*

10\*応を放冷し、酢酸4.5Lを加えてpH5.5として沈 殿物を沪取・水洗した。この沈殿物をアセトンで洗浄 し、融点143.5~145.0℃のNーベンジルー 3,4ージヒドロキシピロールー2,5ージカルボン酸 ジエチルエステル532.8g(収率57.9%)を得 た。

[0078]

【0079】20Lの3つロフラスコにN-ベンジルー3,4-ジヒドロキシピロール-2,5-ジカルボン酸ジエチルエステル224.4g(0.673mo1e)、炭酸カリウム470.1g(3.402mo1e)、DMF4.5Lを入れ、室温で撹拌しながら1-ブロモデカン446.6g(2.109mo1e)を滴下した。滴下終了後、85 $^{\circ}$ Cまで徐々に昇温し、85 $^{\circ}$ C付近で2時間加熱撹拌した。反応終了後一晩室温で放置※

※し、水1.5 Lに注入した。トルエンで抽出して有機層を水洗し、芒硝乾燥後溶媒を減圧乾固した。残渣をトルエンを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製30 し、Nーベンジルー3,4ージデシルオキシピロールー2,5ージカルボン酸ジエチルエステルの淡黄色液体395.3g(収率95.7%)を得た。

【0080】 【化15】

 $C_{10}H_{21}O$   $OC_{10}H_{21}$   $C_{10}H_{21}O$   $OC_{10}H_{21}$   $C_{2}H_{5}OOC$  N  $COOC_{2}H_{5}$   $C_{2}H_{5}OOC$  N  $COOC_{2}H_{5}$ 

【0081】N-ベンジル-3, 4-ジデシルオキシピロール-2, 5-ジカルボン酸ジエチルエステル121. 1g(0.197mole)、酢酸600ml、10%パラジウム-炭素<math>12.0ge1Lのオートクレーブに入れ、30 で・水素圧 $1.8\times10^6$  Paで84時間反応させた。反応終了後10%パラジウム-炭素を沪去し、沪液を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラム2

★ロマト(溶離液:トルエン/酢酸=5/1)で精製し、 3,4-ジデシルオキシピロール-2,5-ジカルボン 酸ジエチルエステル78.3g(収率75.8%)を得た。

[0082]

【化16】

【0083】3Lの3つ口フラスコに3,4-ジデシルオキシピロール-2,5-ジカルボン酸ジエチルエステル68.6g(131mmole)とエタノール680mle入れ、室温で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム52.4ge水655mle溶解。)を15分間で滴下した。その後60℃付近で6時間30分加熱攪拌した。反応終了後反応物を室温まで冷却し、析出したカルボン酸のナトリウム塩を沪取してエタノールで洗浄した。この結晶を酢酸エチル3Le水3\*

\*50mlの混合液に分散させ、3N-塩酸91mlを加えてpH1付近にした。有機層を水洗し、芒硝乾燥後溶媒を減圧乾固した。残渣を酢酸エチルーへキサン混合溶媒で再結晶し、3,4-ジデシルオキシピロール-2,10 5-ジカルボン酸の白色結晶を40.3g(収率65.8%)得た。

[0084]

【化17】

$$C_{10}H_{21}O$$
  $OC_{10}H_{21}$   $C_{10}H_{21}O$   $OC_{10}H_{21}$   $OC_{10}H_{21}$   $OC_{10}H_{21}$ 

【0085】300m1の3つ口フラスコにトリエタノールアミン100m1を入れて180℃に加熱攪拌し、3,4-ジデシルオキシピロール-2,5-ジカルボン酸23.4g(50.0mmole)を一度に加えた。炭酸ガスの発生が停止するまで激しく攪拌した。(約5分間)反応物を室温まで冷却し、水200m1を加えてクロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで※

 $OC_{10}H_{21}$ 

 $C_{10}H_{21}O$ 

20% 乾燥し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラム クロマト(溶離液:クロロホルム/ヘキサン=2/1) で精製し、3,4-ジデシルオキシピロール17.2g (収率90.7%)を得た。

【0086】 【化18】

$$C_{10}H_{21}O$$
  $OC_{10}H_{21}$   $OC_{10}H_{21}$   $OC_{10}H_{21}$   $OC_{10}H_{21}$   $OC_{10}H_{21}$ 

【0087】遮光条件下、2Lの3つロフラスコに3, 4-ジデシルオキシピロール13.8g(36.4mm ole)、パラホルムアルデヒド1.74g(43.6 mmole)、p-トルエンスルホン酸0.138g (0.73mmole)、無水トルエン1.1Lを入れ、60℃で24時間加熱攪拌した。反応終了後反応物

を室温まで冷却し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカ★

★ゲルカラムクロマト(溶離液:クロロホルム/ヘキサン =2/1)で精製し、2,3,7,8,12,13,1 7,18-オクタデシルオキシポルフィリンの深赤色粉 末2.00g(収率14.1%)を得た。

 $OC_{10}H_{21}$ 

40 【0088】 【化19】

C10H21O

【0089】200m1の3つ口フラスコにベンゾニト リル55m1、PtC12 O. 28g(1. 07mmo 1e)、2,3,7,8,12,13,17,18-オ クタデシルオキシポルフィリン1.11g(0.711 mmole)を入れ、内温160℃で14時間加熱攪拌 した。反応終了後反応物を室温まで冷却し、ベンゾニト リルを減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマト (溶離液:クロロホルム/ヘキサン=1/1)で精製 し、酢酸エチルで再結晶して2,3,7,8,12,1 3,17,18-オクタデシルオキシポルフィリン白金 錯体の橙色結晶0.92g(収率73.8%)を得た。 [0090] [0090] [0090] [0090] [0090]18-オクタデシルオキシポルフィリン白金錯体をトル エン溶液に1×10-5Mの濃度で溶解し、室温で励起光 にて励起して、フォトルミネセンスを調べると、660 nmを極大にもつ、赤色の光が確認された。この発光の 発光寿命を測定すると、10μsec以上の寿命を持つ ことから、この発光が燐光であることが確認できた。

【0091】また、示差走査熱量計(DSC)によって、相転移温度を調べた結果以下のような結果となった。

 $C r y s t \rightarrow 61 \text{ } C \rightarrow D h \rightarrow 127 \text{ } C \rightarrow I s o$ 

Cryst:結晶相

Dh:ディスコティックヘキサゴナル相

Iso:等方相

【0092】この化合物を、1000ÅのITO膜が塗布されている2μセル厚の液晶セルに注入し、クロスニコル下の偏光顕微鏡下で70℃に保持して観察したところ、Dh相特有の6方向に伸びるテクスチャーが観察された。

【0093】このセルを130℃に昇温し、再び除冷(0.5℃/min)し、再配向したところ、視野の多くの部分が暗視野のホメオトロピック配向が確認された。このセルに±30Vの電圧を印加して、液晶温度と結晶温度の電流値を比較したところ5倍以上の差があり、液晶の配向に由来した高導電性が確認できた。

# 【0094】実施例3

以下に、ポルフィリン誘導体化合物の液晶材料を本発明 の発光素子に用いた場合の例を示す。

【0095】素子構成として、図1に示す有機層が3層 の素子を使用した。ガラス基板上に100nmのITO\*50

 $10** をパターニングして、対向する電極面積が<math>3 \, \mathrm{mm}^2$ になるようにした。その I TO基板上に、以下の有機層と電極層を $10^{-4} \, \mathrm{Pa}$ の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

【0096】有機層1(ホール輸送層13)(40nm):  $\alpha$ -NPD

有機層2(発光層12a)(30nm): CBP: 2,3,7,8,12,13,17,18-オクタデシ ルオキシボルフィリン白金錯体(重量比、ホストCBP に対する該錯体濃度5重量%、以下同じ)

20 有機層3(電子輸送層16)(30nm): Alq3 金属電極層1(15nm): AlLi合金(Li含有量 1.8重量%)

金属電極層2(100nm):A1

【0097】ただし、上記の()内の数値は厚さを示す。ITO側を陽極にA1側を陰極にして電界を印加し、電流電圧特性及び発光輝度を測定した。整流性のよい電流電圧特性が得られ、実施例1の溶液中でのフォトルミネセンスと同じ660nmに極大を持つ発光が得られた。

30 【0098】また、濃度消光特性を求めるために、上記化合物をCBP中に5から20%に渡って濃度を変えて分散し、素子の発光効率を求めたところ、10%程度に極大を持つ特性を示した。この値は公知文献のPtOEPと比べてより高濃度であり、アルキル基が長くなったことの効果と考えることができる。よってPtOEPに比べて、より発光輝度の高い素子を得ることができる。【0099】実施例4

本実施例は、実施例3の有機層2の発光材料を以下のように変更する他は、実施例3と同様である。

40 有機層2(発光層12a)(30nm):CBP:2,3,7,8,12,13,17,18-オクタデシルオキシボルフィリン(重量比、ボルフィリン5重量%)

ITO側を陽極にAI側を陰極にして電界を印加し、電流電圧特性及び発光輝度を測定した。

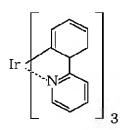
【0100】整流性のよい電流電圧特性が得られ、ポルフィリン化合物由来の660nmに極大を持つ発光が得られた。また、この発光の寿命は50nsec以下であることが確認され、蛍光発光であることが分かった。

【0101】実施例5

実施例3において、有機層2に用いる金属配位化合物を 発光材料である下記に示す I r (ppy) 3 を用いた。

[0102]

【化20】



Ir (ppy) 3

【0103】また有機層1と I T O の間に、実施例1で 合成した2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - オクタデシルオキシポルフィリン白金錯体を10 n m の厚 さで積層した。

【0104】この様にして作成した素子構成は ITO層

有機層(10nm) : 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタデシルオキシポルフィリン白金錯体 有機層1(40nm): α-NPD

有機層2(30nm):CBP:Ir(ppy)3 (重量比、上記錯体濃度5重量%)

有機層3(30nm):A1q3

金属電極層1 (15 n m) : AlLi合金 (Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):A1 である。

【0105】ITO側を陽極にA1側を陰極にして電界 30を印加し、電流電圧特性及び、発光輝度を測定した。整流性のよい電流電圧特性が得られ、Ir(ppy)3由来の510nmに極大を持つ発光が得られた。本実施例の素子の電流値および輝度が、白金錯体層がない場合に比べて、3倍程度になり、本実施例の白金錯体はキャリア注入性・輸送性が共に良好であることが確認された。【0106】また、上記ポルフィリン白金錯体層をクロロホルム溶媒でスピンコート(0.2重量%、1000回転/分)して製膜し、その後の工程は上記工程と同様にして素子作成を行っても同様の特性が得られた。但 40し、この場合の素子の電流値および輝度が、白金錯体層がない場合に比べて、3.5倍程度となった。

【0107】さらに、この素子温度を変えて、素子に流れる電流量を測定した。30℃の電流値を基準にしたときの電流値の比を図5に示す。素子電極間に一定電圧(8V)を印加して、上記ポルフィリン白金錯体層の等方相温度以上の80℃まで上昇させて、素子電流値を測定した。この化合物の液晶への相転位温度61℃付近で急激に電流値が増大する様子が観察された。また、この昇温した素子を再び30℃まで戻しても、80℃の電流改善効果が保存され、30℃でも電流値比が80℃の109に対して、18であった。このことは、等方相となった上記化合物が温度低下に伴って、ディスコチック液晶相となり、電荷注入性や電荷移動度が向上した効果とか

# んがえることができる。 【0108】実施例6

図2に示したTFT回路付基板を用いて、カラー有機E Lディスプレイを作成した。各色画素に対応する領域に ハードマスクを用いて、有機層および金属層を真空蒸着 してパターニングを行った。各画素に対応する有機層の 構成は以下である。

0 【0109】緑画素:α-NPD(50nm)/Alq 3(50nm)

青画素: α-NPD (50nm) / BCP (20nm) /Alq3 (50nm)

赤画素: α-NPD (40nm)/CBP:実施例1の 白金錯体(30nm)/BCP(20nm)/A1q3 (40nm)

画素数は、128×128画素とした。所望の画像情報が表示可能なことが確認され、良好な画質が安定して表示されることが分かった。

# 0 【0110】実施例7

以下の銅ポルフィリン化合物を前記文献に記載されたBrian A. Greggらの方法("Journal of American Chemical Society"1989,111,pp. 3024-3029)に従って合成した。

【0111】実施例5の2,3,7,8,12,13,17,18ーオクタデシルオキシボルフィリン白金錯体を、以下の2,3,7,8,12,13,17,18ーオクタオクチルオキシエチルポルフィリン銅錯体に変更40 する他は実施例5と同様に発光素子を作成した。

[0112]

【化21】

$$C_8H_{17}OC_2H_4 \qquad C_2H_4OC_8H_{17} \\ C_8H_{17}OC_2H_4 \qquad N \\ C_8H_{17}OC_2H_4 \qquad C_2H_4OC_8H_{17} \\ C_8H_{17}OC_8H_{17} \\ C_8H_{17}OC_8H_{1$$

【0113】この様にして作成した素子構成は以下の通りである。

# ITO層

有機層(6 n m) : 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタオクチルオキシエチルポルフィリン銅 錯体

有機層1(40nm):α-NPD

有機層2(30nm):CBP:Ir(ppy)3 (重量比、上記錯体濃度5重量%)

有機層3(30nm):Alq3

金属電極層1 (15 nm) : A1 L i 合金 (L i 含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):A1

【 0 1 1 4 】 I T O 側を陽極にA 1 側を陰極にして電界を印加し、電流電圧特性及び、発光輝度を測定したところ、整流性のよい電流電圧特性が得られ、 I r (p p y)3由来の5 1 0 n m に極大を持つ発光が得られた。本実施例の素子の電流値および輝度が、上記銅錯体層がない場合に比べて、1.8倍程度になり、本実施例の上\*

\*記銅錯体はキャリア注入性・輸送性が良好であることが 確認された。また上記オクタオクチルオキシエチルポル フィリン銅錯体の膜厚が6nmと薄いことから、この膜 があることで電極界面でのホールの注入特性が向上した ものと考えられる。

#### 【0115】実施例8

20 以下のパラジウムポルフィリン化合物を実施例7に記載された前記文献に従って、実施例7の化合物と同様に合成した。本化合物の相転移温度は、Cryst(89 ℃) Dh(123℃) Isoである。

【0116】実施例5の2,3,7,8,12,13,17,18-オクタデシルオキシポルフィリン白金錯体を、以下の2,3,7,8,12,13,17,18-オクタオクチルオキシエチルポルフィリンパラジウム錯体に変更する他は実施例5と同様に発光素子を作成した。

30 [0117]

【化22】

【0118】この様にして作成した素子構成は以下の通りである。

ITO層

有機層(5 nm): 2, 3, 7, 8, 12, 13, 1

※ラジウム錯体

有機層1(40nm): α-NPD

有機層2(30nm):CBP:Ir(ppy)₃ (重

量比、上記錯体濃度5重量%)

7,18-オクタオクチルオキシエチルポルフィリンパ※50 有機層3(30nm):Alq3

金属電極層1(15nm):A1Li合金(Li含有量 1.8重量%)

金属電極層2(100nm):A1

【O119】ITO側を陽極にA1側を陰極にして電界 を印加し、電流電圧特性及び、発光輝度を測定したとこ ろ、整流性のよい電流電圧特性が得られ、Ir(pp y)3由来の510nmに極大を持つ発光が得られた。 室温(25℃)において、本実施例の素子の電流値およ び輝度が、上記パラジウム錯体層がない場合に比べて、 2. 2倍程度になり、本実施例の上記パラジウム錯体は 10 【図3】有機EL素子の一例を示す断面図である。 キャリア注入性・輸送性が良好であることが確認され た。このことは先のCu錯体と同様の効果と考えられ る。

【0120】さらにこの素子をディスコチック液晶相を 示す温度の92℃に上昇させ、電流値を測定すると、室 温と比べて12倍程度になり、液晶相では更に電流特性 が改善されることが確認できた。この効果は、液晶構造 を持つことにより、界面での電荷注入効果と膜内の電荷 移動度の両者の効果が向上したものと考えることができ る。

# [0121]

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、発 光性で、特に燐光発光性と液晶性を併せ持ち、高効率発

光でかつ、安定性の高いポルフィリン誘導体化合物を用 いた素子を提供することができる。また、本発明は、上 記の多機能なポルフィリン誘導体化合物を含む層を有す る高輝度で安定な発光素子および表示装置を提供するこ とができた。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す断面図である。

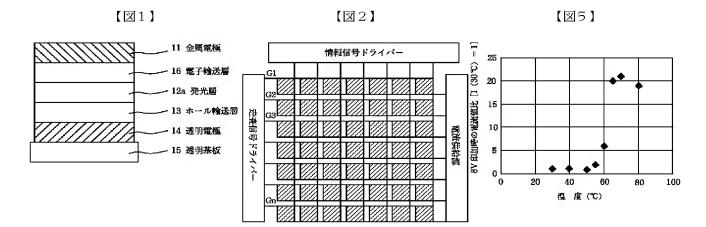
【図2】本発明の発光素子に駆動手段を備えた形の構成 を示す模式図である。

【図4】有機EL素子の一例を示す断面図である。

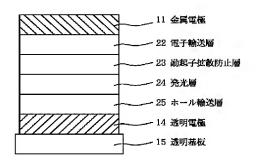
【図5】実施例5のポルフィリン白金錯体層の液晶相温 度での電流値変化を示す図である。

# 【符号の説明】

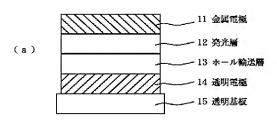
- 11 金属電極
- 12, 12a 発光層
- 13 25 ホール輸送層
- 14 透明電極
- 15 透明基板
- 20 16,22 電子輸送層
  - 23 励起子拡散防止層
  - 24 発光層

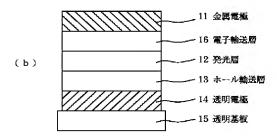


【図4】









\_\_\_\_\_

# フロントページの続き

(72)発明者 岡田 伸二郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 鎌谷 淳

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 三浦 聖志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 森山 孝志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内 (72)発明者 古郡 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 DB03

**PAT-NO:** JP02002343572A

**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2002343572 A

TITLE: LIGHT-EMITTING ELEMENT AND

DISPLAY DEVICE EMPLOYING

PORPHYRIN DERIVATIVE

COMPOUND

PUBN-DATE: November 29, 2002

# INVENTOR-INFORMATION:

TSUBOYAMA, AKIRA N/A
TAKIGUCHI, TAKAO N/A
OKADA, SHINJIRO N/A
KAMATANI, ATSUSHI N/A
MIURA, KIYOSHI N/A
MORIYAMA, TAKASHI N/A
KOGORI, MANABU N/A

# ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

CANON INC N/A

**APPL-NO:** JP2002046195

APPL-DATE: February 22, 2002

**PRIORITY-DATA:** 2001072664 (March 14, 2001)

INT-CL (IPC): H05B033/14 , C09K011/06 ,

H05B033/22

# ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lightemitting element that has a high luminous efficiency and maintains a high luminance for a long period, and has little deterioration by electricity flow.

SOLUTION: This is an organic luminescent element that has a luminous part made of one or two layers of a layer containing at least one kind of an organic compound between a pair of electrodes provided on a base body. At least one layer of the above luminous part is a luminous element that contains a porphyrin derivative compound as expressed by the formula (1) or (2). In the formulae, R or R' shows alkyl group having carbon atom number of 5-20. M shows Cr, Ni, Cu, Co, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt or Au.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO